

10/526 779 #2
Rec'd PCT/PTO 08 MAR 2005

PCT/JP 03/11403

08.09.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 9月13日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-267593
[ST. 10/C]: [JP 2002-267593]

出 願 人
Applicant(s): 王子製紙株式会社

REC'D 23 OCT 2003

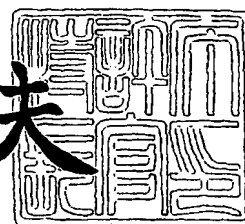
WIPO PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02P02054

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子製紙株式会社
尼崎研究センター内

【氏名】 秦 俊朗

【特許出願人】

【識別番号】 000122298

【氏名又は名称】 王子製紙株式会社

【代表者】 鈴木 正一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003850

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明フィルム的一方の面に、電子供与性化合物、電子受容性化合物および接着剤を含有する感熱記録層、並びに保護層を有し、他方の面に顔料および接着剤を含有する裏面層を有する感熱記録体において、裏面層中に、顔料として体積平均粒径 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の球状樹脂粒子を裏面層に対して $0.2 \sim 5.0$ 質量%含有することを特徴とする感熱記録体。

【請求項2】 裏面層の平均厚さが、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ で、かつ裏面層中の球状樹脂粒子の体積平均粒径より小さい請求項1記載の感熱記録体。

【請求項3】 裏面層中の接着剤のガラス転移温度が $25 \sim 250^\circ\text{C}$ である請求項1または2記載の感熱記録体。

【請求項4】 透明フィルムが、厚さ $40 \sim 250 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムである請求項1～3のいずれか一項に記載の感熱記録体。

【請求項5】 感熱記録体のヘイズ値が、 $10 \sim 50\%$ である請求項1～4のいずれか一項に記載の感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子供与性化合物と電子受容性化合物との発色反応を利用した感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電子供与性化合物と電子受容性化合物との発色反応を利用した感熱記録体は、比較的安価であり、記録機器がコンパクトで、且つその保守も容易であるため、ファクシミリ、ワードプロセッサ、各種計算機、ビデオ用、医療画像及びその他の用途の記録媒体として、幅広い分野において使用されている。

【0003】

近年、医療画像用のレントゲン写真に代表される医療画像用の銀塩フィルムに

代わる記録媒体として、透明性と記録画質の優れた透明感熱記録体の開発要望がたかまっている。特に、フィルム上に感熱記録層を有する巻取状またはシート状の医療画像用の感熱記録体を、高湿状態に曝されると、おもて面と裏面との密着して、おもて面がブロッキングする問題がある。

【0004】

ところで、透明フィルム的一方の面に感熱記録層を有し、他方の面に接着剤と粒径が $7.5 \sim 50 \mu\text{m}$ の顔料を含有する反射防止層を有する感熱記録体（特許文献1参照）、および透明フィルムの方の面に接着剤と平均粒径が $1 \sim 6 \mu\text{m}$ 程度の球状の樹脂顔料を含有する帯電防止層を有する感熱記録体（特許文献2参照）は公知であるが、かかる感熱記録体はそれぞれ高湿状態に曝されると、おもて面と裏面とが密着して、おもて面がブロッキングする問題がある。

【0005】

【特許文献1】

特許第2761985号明細書（請求項1）

【特許文献2】

特開平10-193796号公報（請求項2）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、 40°C 、 $90\% \text{RH}$ の条件下に曝されても、おもて面と裏面とが密着して、おもて面がブロッキングすることのない感熱記録体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

透明フィルム的一方の面に、電子供与性化合物、電子受容性化合物および接着剤を含有する感熱記録層、並びに保護層を有し、他方の面に顔料および接着剤を含有する裏面層を有する感熱記録体において、上記の課題を解決するための一つ的手段として、裏面層中に顔料として体積平均粒径 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の球状樹脂粒子を裏面層に対して $0.2 \sim 5.0$ 質量%含有させるものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

透明フィルムの一方の面（以下、おもて面と称する）に、感熱記録層、並びに保護層を有し、他方の面（以下、裏面と称する）に顔料および接着剤を含有する裏面層を有し、かつ裏面層中に顔料として体積平均粒径 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の球状樹脂粒子を裏面層に対して $0.2 \sim 5.0$ 質量%、より好ましくは $0.3 \sim 3.5$ 質量%程度含有させることにより、 40°C 、 $90\% \text{RH}$ の条件下に曝されても、おもて面と裏面とが密着して、おもて面がブロッキングすることのない感熱記録体が得られる。

【0009】

体積平均粒径 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の球状樹脂粒子が裏面層に対して 0.2 質量%を未満になると、おもて面と裏面とが密着して、おもて面がブロッキングするのを抑制する効果が著しく低下し、 5.0 質量%を越えると感熱記録体のヘイズ値が低下する恐れがある。

【0010】

また、係る球状樹脂粒子の体積平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満になるとおもて面と裏面とが密着して、おもて面がブロッキングするのを抑制する効果が低下し、係る球状樹脂粒子の体積平均粒径が $15 \mu\text{m}$ を越えると樹脂粒子が裏面層から容易にとれたり、感熱記録体のおもて面に傷がつく恐れがあり、体積平均粒径としては $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度がより好ましい。

【0011】

裏面層の厚さとしては、特に限定されないが、裏面層の平均厚さとしては $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度が好ましく、かつ裏面層の平均厚さが裏面層中の球状樹脂粒子の体積平均粒径より小さいと、感熱記録体表裏の摩擦抵抗が下がり、シート状の感熱記録体用プリンター内での重送トラブルを抑制する効果が得られる。なお、裏面層の平均厚さは、電子顕微鏡により、断面写真を撮ることにより測定される。

【0012】

裏面層中の球状樹脂粒子の真球度としては、特に限定されないが、 0.7 以上であればよい。また、球状樹脂粒子の樹脂としては、例えばアクリル系樹脂、ス

チレン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂などが挙げられる。
なかでも、アクリル系樹脂およびスチレン系樹脂が好ましい。

【0013】

裏面層中の接着剤としては、例えばカゼイン、ポリビニルアルコール系樹脂、ジイソブチレンー無水マレイン酸系樹脂、スチレンー無水マレイン酸系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ウレタン系樹脂などが挙げられる。

【0014】

かかる接着剤のガラス転移 (T_g) 温度としては $25 \sim 250^\circ\text{C}$ が好ましく、 $70 \sim 150^\circ\text{C}$ のものがより好ましい。特に、ガラス転移温度が $30 \sim 220^\circ\text{C}$ のアクリル系樹脂接着剤およびアクリルアミド系樹脂接着剤が、記録前及び記録後の低湿環境における記録層側へのカールを、裏面層による裏面層側への収縮によって矯正し、耐カール性に優れた効果が得られる。とりわけ、アクリルアミド系接着剤が好ましい。

【0015】

ガラス転移温度が $25 \sim 250^\circ\text{C}$ の接着剤の使用比率としては、裏面層の全固形量に対して $30 \sim 99.8$ 質量%程度が好ましい。

【0016】

裏面層中に、更にポリウレタン系樹脂接着剤を全接着剤に対して $3 \sim 30$ 質量%程度含有させることにより、裏面層と透明フィルム支持体との接着性が向上する。

【0017】

裏面層中の全接着剤の使用比率としては、裏面層の全固形量に対し $80 \sim 99.8$ 質量%程度である。

【0018】

裏面層は、例えば水を媒体とし、体積平均粒径 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の球状樹脂粒子、接着剤、および必要により下記の感熱記録層に含有される添加剤とを混合攪拌して得られた裏面層用塗液を透明フィルムの裏面側に塗布乾燥して形成さる。

【0019】

透明フィルムとしては、無延伸または二軸延伸されたポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルムなどが挙げられる。かかるフィルムの厚さとしては、40～250 μm 程度が塗工性に優れ、好ましい。

【0020】

透明フィルムは、シウカステン適性を高めるために、ヘイズ値が10%以下に青色に着色されていてもいい。なお、感熱記録体のヘイズ値としては、10～50%程度が好ましい。

【0021】

本発明の感熱記録体は、特定の裏面層を設けることにより、記録前後の耐カール性に優れた感熱記録体を得られるが、更に優れた耐カール性を付与するために、感熱記録体にバックカール処理を施すことも可能である。バックカール処理とは、具体的には、各層を塗布した後の巻取を記録面が外側となるように巻取り、その状態でキュアリングすることで、バック側に巻癖が付与される。また、バックカールの状態をより精密に制御したい場合は、シート状に断裁した感熱記録体をカールの付いた金属板等を用い、バックカールを付けた状態に固定してキュアリング処理を施すこともできる。

【0022】

感熱記録層中に含有される電子供与性化合物と電子受容性化合物との組合せによる感熱記録方式としては、例えばロイコ染料と呈色剤との組合せ、ジアゾニウム塩とカップラーとの組合せ、有機銀塩と還元剤の組み合わせ、鉄、コバルト、銅など遷移元素とキレート化合物との組合せ、芳香族イソシアネート化合物とイミノ化合物との組合せなどが挙げられるが、ロイコ染料と呈色剤との組合せが発色濃度に優れるため、好ましく用いられる。以下、ロイコ染料と呈色剤との組合せからなる感熱記録体について詳細に述べる。

【0023】

ロイコ染料および呈色剤としては、各種公知のものが使用できる。ロイコ染料の具体例としては、例えば3-[2, 2-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)ビニル]-3-(4-ジエチルアミノフェニル)フタリド、3

, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) - 6-ジメチルアミノフタリド、3- (4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル) - 3- (4-ジメチルアミノフェニル) - 6-ジメチルアミノフタリド、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6, 7-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3- (N-エチル-N-イソアミル) アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ (n-ブチル) アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ (n-ペンチル) アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3- (N-エチル-p-トルイジノ) - 6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ (n-ブチル) アミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 3-ビス [1- (4-メトキシフェニル) - 1- (4-ジメチルアミノフェニル) エチレン-2-イル] - 4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3-p- (p-ジメチルアミノアニリノ) アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-p- (p-クロロアニリノ) アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3- [1, 1-ビス (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)] - 3-p-ジエチルアミノフェニルフタリド、3, 3'-ビス (1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3, 6-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-スピロ-3' - (6'-ジメチルアミノ) フタリドなどが挙げられる。

【0024】

勿論、これらに限定されるものではなく、また二種以上を併用することも可能である。また、ロイコ染料の使用量は、使用する呈色剤により異なるため限定できないが、感熱記録層全固形量に対して5~35質量%程度が好ましい。

【0025】

呈色剤としては、例えば4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -エタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニル

スルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ〕ジエチルエーテル、4, 4'-ビス〔(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル)ウレイド〕ジフェニルスルホン、N-p-トリエンスルホニル-N'-3-(p-トリエンスルホニルオキシ)フェニルウレア、3, 3'-ビス(p-トリエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、N, N'-ジ-m-クロロフェニルチオ尿素、N-p-トリルスルホニル-N'-フェニルウレア、4, 4'-ビス(p-トリルスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸亜鉛、4-{3-(p-トリルスルホニル)プロピルオキシ}サリチル酸亜鉛、5-[p-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ)クミル]サリチル酸亜鉛などが挙げられる。

【0026】

ロイコ染料と呈色剤との使用比率は、用いるロイコ染料や呈色剤の種類に応じて適宜選択されるものであり、特に限定するものではないが、一般にロイコ染料1質量部に対して1~10質量部、好ましくは2~6質量部程度の呈色剤が使用される。

【0027】

なお、ロイコ染料は樹脂膜に内包されたマイクロカプセル形態または樹脂中に含有された複合粒子の形態で使用するにより、ヘイズ値の低い感熱記録体が得られ、好ましい。マイクロカプセルおよび複合粒子の体積平均径としては、0.5~3.0 μm 程度が好ましい。

【0028】

感熱記録層には、記録部の保存安定性を高めるための保存性改良剤、および記録感度を高めるための増感剤を含有させることもできる。かかる保存性改良剤の具体例としては、例えば2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリス-(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメ

チルベンジル) イソシアヌル酸、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル) ブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン等のヒンダードフェノール化合物、1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン、テレフタル酸ジグリシジル、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のエポキシ化合物、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、2, 2'-メチレンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスフェイトのナトリウムまたは多価金属塩、ビス (4-エチレンイミノカルボニルアミノフェニル) メタン等が挙げられる。

【0029】

増感剤の具体例としては、例えばステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、2-ナフチルベンジルエーテル、m-ターフェニル、p-ベンジルビフェニル、p-トリルビフェニルエーテル、ジ (p-メトキシフェノキシエチル) エーテル、1, 2-ジ (3-メチルフェノキシ) エタン、1, 2-ジ (4-メチルフェノキシ) エタン、1, 2-ジ (4-メトキシフェノキシ) エタン、1, 2-ジ (4-クロロフェノキシ) エタン、1, 2-ジフェノキシエタン、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-(3-メチルフェノキシ) エタン、p-メチルチオフェニルベンジルエーテル、1, 4-ジ (フェニルチオ) ブタン、p-アセトトルイジド、p-アセトフェネチジド、N-アセトアセチル-p-トルイジン、ジ (β -ビフェニルエトキシ) ベンゼン、シュウ酸ジ-p-クロロベンジルエステル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル、シュウ酸ジベンジルエステル等が挙げられる。

【0030】

これらの保存性改良剤および増感剤の使用量は特に限定されないが、一般に呈色剤1質量部に対して0.01~4質量部程度である。

【0031】

感熱記録層は、水を分散媒体とし、例えばロイコ染料、呈色剤、必要により増感剤、保存性改良剤などを共に、或いは別々にボールミル、アトライター、サンドミルなどの攪拌・粉碎機により平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下となるように微粉碎した後、少なくとも接着剤を添加して調製された感熱記録層用塗液を透明フィルムのおもて面に乾燥後の塗布量が $3\sim 30\text{ g/m}^2$ 程度となるように塗布乾燥して形成される。

【0032】

感熱記録層用塗液中の接着剤としては、例えばデンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ジアセトンアクリルアミド変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体の一価の塩、エチレン・アクリル酸共重合体の一価の塩、スチレン・アクリル酸共重合体の一価の塩等の水溶性接着剤類、および酢酸ビニル系ラテックス、スチレンーブタジエン系ラテックス、アクリル系ラテックス、ウレタン系ラテックス等の水分散性接着剤類が挙げられる。

【0033】

接着剤の使用量としては、感熱記録層の全固形分に対して $8\sim 40$ 質量%程度である。更に、感熱記録層には各種添加剤を含有することもできる。かかる添加剤としては、例えば一次粒子の平均粒子径が $0.01\sim 2.0\mu\text{m}$ 程度の無定形シリカ、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、クレー、焼成カオリン、尿素・ホルマリン樹脂フィラー等の顔料類、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホコハク酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、脂肪酸金属塩等の界面活性剤類、滑剤、消泡剤、増粘剤、pH調整剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、架橋剤、蛍光染料、着色染料等が挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、また2種類以上を併用することも可能である。

【0034】

感熱記録層上には、記録走行性、耐摩擦カブリ性、耐薬品性を高めるために成膜性を有する樹脂を主成分とする保護層を設けることにより、更に感熱記録体の透明性が高められる効果が得られる。

【0035】

かかる保護層中の樹脂としては、例えば感熱記録層中の接着剤が使用される。更に、保護層中には感熱記録層中に含有される顔料類、架橋剤類、ワックス類、滑剤類等を使用することもできる。

【0036】

保護層は、一般には水を媒体とし、水性樹脂溶液、必要により顔料類、架橋剤類、ワックス類、滑剤類等と共に混合攪拌して調製された保護層用塗液を乾燥後の塗工量が $0.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 程度となるように感熱記録層上に塗布乾燥して形成される。

【0037】

支持体上に上記の各層用の塗液を塗布する方法としては、スロットダイ法、スライドビード法、カーテン法、エアナイフ法、ブレード法、グラビア法、ロールコーター法、スプレー法、ディップ法、バー法、及びエクストルージョン法等の既知の塗布方法の何れを採用してもよい。

【0038】

各層を形成した後、スーパーカレンダーやソフトカレンダー等の既知の平滑化方法を用いて平滑化处理することは、その発色感度を高めることに効果がある。感熱記録面を、カレンダーの金属ロール及び弾性ロールの何れに当てて処理してもよい。

【0039】

【実施例】

本発明を下記実施例により更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、特に断らない限り、「部」及び「%」はそれぞれ「質量部」及び「質量%」を示す。

【0040】

実施例 1

・裏面層用塗液の調製

接着剤としてシェル部がアクリルアミド系樹脂（ガラス転移温度：218℃）でコア部がアクリル系樹脂（ガラス転移温度：10℃）からなるコア・シェル型ラテックス〔三井化学社製、バリアスター（登録商標）B-1000、コア部：シェル部の重量比（1：1.5）、固形分20%〕425部とウレタン系樹脂ラテックス〔大日本インキ化学工業社製、ハイドラン（登録商標）AP-30F、固形分20%〕75部、及び球状樹脂粒子として体積平均粒径が8 μ mの球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）GM-0801、ポリメチルメタクリレート〕0.5部からなる組成物を攪拌して裏面層用塗液を得た。

【0041】

・ロイコ染料含有の複合粒子分散液（A液）の調製

ロイコ染料として、3-ジ（n-ペンチル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン12部、3-ジエチルアミノ-6, 7-ジメチルフルオラン5部、3-〔2, 2-ビス（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）ビニル〕-3-（4-ジエチルアミノフェニル）フタリド1部、3, 3-ビス（4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル）-4-アザフタリド2部、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート20部〔住友バイエルウレタン社製、デスモジュール（登録商標）W〕とテトラメチルキシレンジイソシアネート〔三井武田ケミカル社製、TMXDI〕10部の混合溶媒に加熱（120℃）溶解し、この溶液をポリビニルアルコール〔日本合成化学工業製、ゴーセノール（登録商標）GM-14L〕の10%水溶液200部中に徐々に添加し、ホモジナイザーを用い、回転数10000 rpmの攪拌によって乳化分散した後、この乳化分散液に水100部を加えて均一化した。この乳化分散液を90℃に昇温し、10時間の硬化反応に供して、体積平均粒子径0.8 μ m（レーザ光回折法による）の、黒発色性の複合粒子分散液を調製した。なお、黒発色性の複合粒子分散液の固形分濃度（105℃-乾燥）が20%となるように水で調整した。

【0042】

・B液調製

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 25 部、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 5 部、4, 4'-ビス〔(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル) ウレイド〕ジフェニルスルホン 10 部、ポリビニルアルコール〔クラレ社製、クラレポバール（登録商標）PVA-203、〕の 25% 水溶液 20 部、天然油脂系消泡剤の 2% エマルジョン 5 部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の 5% 水溶液 10 部、及び水 39 部からなる組成物を横型サンドミル〔アイメックス社製、ウルトラビスコミル UVX-2、を用いて、平均粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ となるまで粉碎して B 液を得た。

【0043】

・感熱記録層用塗液の調製

A 液 200 部、B 液 56 部、ポリビニルアルコール〔クラレ社製、クラレポバール（登録商標）PVA-235〕の 7% 水溶液 20 部、スチレン-ブタジエン系ラテックス〔日本エイアンドエル社製、固形分 48%、スマーテックス PA9281（登録商標）〕40 部、紫外線吸収剤ポリマー〔新中村化学社製、固形分 40%、NK ポリマー PUVA-400〕10 部、アジピン酸ジヒドラジドの 5% 水溶液 8 部、及び水 30 部からなる組成物を攪拌して感熱記録層用塗液を得た。

【0044】

・顔料分散液（C 液）の調製

カオリン〔商品名：UW-90、エンゲルハード社製〕40 部、ポリアクリル酸ソーダの 40% 水溶液 1.0 部、及び水 59 部からなる組成物を縦型サンドミル（サンドグラインダー、アイメックス社製）を用いて、平均粒子径が $0.8 \mu\text{m}$ になるまで分散して C 液を得た。

【0045】

・保護層用塗液の調製

アセトアセチル変性ポリビニルアルコール〔日本合成化学工業社製、ゴーセフアイマー（登録商標）Z-320〕の 10% 水溶液 600 部、コロイダルシリカ〔日産化学工業社製、スノーテックス（登録商標）OL、固形分 20%〕30 部、顔料分散液 60 部、ステアリン酸亜鉛の水分散物（商品名：ハイミクロン F-

9 3 0、固形分 4 0 %、中京油脂社製) 2 0 部、ステアリルリン酸カリウムの水分散物(松本油脂製薬社製、ウーポール(登録商標) 1 8 0 0、固形分 1 0 %) 1 0 部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の 1 0 % 水溶液 2 部、天然油脂系消泡剤の 5 % エマルジョン 1 部、ホウ酸の 3 % 水溶液 8 部、及び水 1 0 部からなる組成物を攪拌して保護層用塗液を得た。

【0 0 4 6】

・感熱記録体の作製

1 7 5 μ m の青色透明ポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名: メリネックス(登録商標) 9 1 4、帝人デュポンフィルム社製)の他方の面(裏面)に裏面層用塗液を乾燥後の塗工量が 5 g / m² となるように塗布乾燥して裏面層を設けた後、一方の面(おもて面)に感熱記録層用塗液と保護層用塗液を、乾燥後の塗布量がそれぞれ 2 3 g / m²、4 g / m² となるように順次塗布乾燥して感熱記録層及び保護層とを設け、感熱記録体を得た。

【0 0 4 7】

実施例 2

実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、体積平均粒径が 8 μ m の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール(登録商標) GM-0 8 0 1、ポリメチルメタクリレート〕0. 5 部を 3. 5 部とした以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0 0 4 8】

実施例 3

実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、体積平均粒径が 8 μ m の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール(登録商標) GM-0 8 0 1、ポリメチルメタクリレート〕0. 5 部を 0. 3 部とした以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0 0 4 9】

実施例 4

実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、体積平均粒径が 8 μ m の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール(登録商標) GM-0 8 0 1、ポリメチルメ

タクリレート〕 0.5部を5.0部とした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0050】

実施例5

実施例1の感熱記録体の作製において、保護層用塗液の乾燥後の塗布量 4 g/m^2 を 0.6 g/m^2 とした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0051】

実施例6

実施例1の感熱記録体の作製において、保護層用塗液の乾燥後の塗布量 4 g/m^2 を 8 g/m^2 とした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0052】

実施例7

実施例1の感熱記録体の作製において、保護層用塗液の乾燥後の塗布量 4 g/m^2 を 0.3 g/m^2 とした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0053】

実施例8

実施例1の感熱記録体の作製において、保護層用塗液の乾燥後の塗布量 4 g/m^2 を 12 g/m^2 とした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0054】

実施例9

実施例1の裏面層用塗液の調製において、コア・シェル型ラテックス〔三井化学社製、バリアスター（登録商標）B-1000、固形分20%〕425部の代わりに、ガラス転移温度 33°C のアクリル樹脂ラテックス〔サイデン化学社製、サイビノール（登録商標）X-500-280E、固形分46%〕185部および水240部用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0055】

実施例10

実施例1の裏面層用塗液の調製において、コア・シェル型ラテックス〔三井化学社製、バリアスター（登録商標）B-1000、固形分20%〕425部の代

わりに、ガラス転移温度 88℃のアクリル系樹脂ラテックス〔サイデン化学社製、サイビノール（登録商標）EK-106、固形分 31%〕 275部および水 150部用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0056】

実施例 1 1

実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、コア・シェル型ラテックス〔三井化学社製、バリアスター（登録商標）B-1000、固形分 20%〕 425部の代わりに、ガラス転移温度 10℃のアクリル樹脂ラテックス〔サイデン化学社製、サイビノール（登録商標）EK-32、固形分 39%〕 220部および水 205部用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0057】

実施例 1 2

実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、ウレタン系樹脂ラテックス〔大日本インキ化学工業社製、ハイドラン（登録商標）AP-30F、固形分 20%〕 75部の代わりに、コア・シェル型ラテックス〔三井化学社製、バリアスター（登録商標）B-1000、固形分 20%〕 75部用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0058】

実施例 1 3

実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、体積平均粒径が 8 μm の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）GM-0801、ポリメチルメタクリレート〕 0.5部の代わりに、体積平均粒径が 4 μm の球状樹脂粒子ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）、ポリメチルメタクリレート〕 0.5部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0059】

実施例 1 4

実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、体積平均粒径が 8 μm の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）GM-0801、ポリメチルメタクリレート〕 0.5部の代わりに、体積平均粒径が 10 μm の球状樹脂粒子ガ

ンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）、ポリメチルメタクリレート〕 0. 5 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0 0 6 0】

比較例 1

実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、体積平均粒径が $8 \mu\text{m}$ の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）GM-0 8 0 1、ポリメチルメタクリレート〕 0. 5 部を 0. 1 部とした以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0 0 6 1】

比較例 2

実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、体積平均粒径が $8 \mu\text{m}$ の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）GM-0 8 0 1、ポリメチルメタクリレート〕 0. 5 部を 8. 0 部とした以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0 0 6 2】

比較例 3

実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、体積平均粒径が $8 \mu\text{m}$ の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）GM-0 8 0 1、ポリメチルメタクリレート〕 0. 5 部の代わりに、体積平均粒径が $20 \mu\text{m}$ の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）、ポリメチルメタクリレート〕 0. 5 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0 0 6 3】

比較例 4

実施例 1 の裏面層用塗液の調製において、体積平均粒径が $8 \mu\text{m}$ の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）GM-0 8 0 1、ポリメチルメタクリレート〕 0. 5 部の代わりに、体積平均粒径が $1 \mu\text{m}$ の球状樹脂粒子 0. 5 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0 0 6 4】

〔感熱記録体の評価〕

かくして得られた各々の感熱記録体について、以下の評価を行い、その結果を表1に示した。

【0065】

(耐ブロッキング性)

感熱記録体(10cm×10cm)のおもて面を上にして5枚束ね、その上に質量200gの銅板(10cm×10cm)を重ね、40℃、90%RH下に24時間放置した後、上から2枚目の裏面と上から3枚目の感熱記録体のおもて面との耐ブロッキング性の度合いを目視判定した。

◎: 感熱記録体のおもて面にブロッキングの跡が全く見られない。

○: 感熱記録体のおもて面にブロッキングの跡が僅か見られる。

△: 感熱記録体のおもて面にブロッキングの跡が少し見られる。

×: 感熱記録体のおもて面にブロッキングの跡が多く見られる。

【0066】

(耐重送性)

A4サイズの感熱記録体を23℃、50%RH下に2時間放置した後の感熱記録体を感熱プリンター(商品名: NP1660M、CODONICS社製)で記録した際、感熱記録体の耐重送性の度合いを判定した。

◎: 重送が全くない。

○: 重送が少しある。

×: 重送が多い。

【0067】

(耐カール性)

A4サイズの感熱記録体のカール面を上にして平置きし、4角の高さを測定して、その平均値(単位:mm)をカール値とした。カール値が低いほど耐カール性に優れている。なお、記録面側カールを+、裏面側カールを-とした。記録前のカール測定は、23℃、15%RH下に2時間放置後のカール値と23℃、50%RH下に2時間放置後のカール値を測定した。記録後のカール値は、23℃、50%RH下に2時間放置した後の感熱記録体を感熱プリンター(商品名: NP1660M、CODONICS社製)で記録し、記録後23℃、15%RH下

に30分放置した後のカール値、および23℃、50%RH下に30分放置した後のカール値を測定した。特に、23℃、15%RH下に30分放置した後のカール値が-5以下のものが、シウカステンへの装着トラブルがなく、好ましい。

【0068】

(摩擦係数)

感熱記録体の表裏間の静摩擦係数をASTM D4521-96 (Horizontal Plane Method) に準拠して測定した。

【0069】

(下塗り層の厚さ)

感熱記録体の断面の電子顕微鏡写真から、下塗り層の厚さ (μm) を測定した。

【0070】

(ヘイズ値)

感熱記録体のヘイズ値をヘイズメーター (TC-H IV型、東京電色社製) にて測定した。

【0071】

【表 1】

	樹脂粒子の 粒径 (μm)	樹脂粒子の 含有量 の樹脂粒 子の含有 比率(%)	裏面層の厚 さ (μm)	主接着剤 の Tg点 ($^{\circ}\text{C}$)	耐カール性(mm)				静摩擦 係数	耐ブロッキ ング性	耐重送 性	ヘイズ 値
					記録前(23 $^{\circ}\text{C}$)		記録後(23 $^{\circ}\text{C}$)					
					50%RH	15%RH	50%RH	15%RH				
実施例1	8	0.5	4	218	+1	+4	+4	-4	0.20	◎	◎	35%
実施例2	8	3.4	4	218	+1	+4	+4	-4	0.18	◎	◎	38%
実施例3	8	0.3	4	218	+1	+4	+4	-4	0.22	◎	◎	35%
実施例4	8	4.8	4	218	+1	+4	+4	-4	0.18	◎	◎	40%
実施例5	8	0.5	0.6	218	+2	+5	+5	0	0.20	◎	◎	32%
実施例6	8	0.5	8	218	-1	+1	+2	-3	0.20	◎	◎	39%
実施例7	8	0.5	0.3	218	+4	+6	+7	+1	0.25	◎	○	32%
実施例8	8	0.5	12	218	-2	+2	+1	-5	0.23	○	◎	41%
実施例9	8	0.5	4	33	+2	+5	+6	+2	0.25	◎	◎	34%
実施例10	8	0.5	4	88	+1	+5	+5	-3	0.22	◎	◎	35%
実施例11	8	0.5	4	10	0	+5	+7	+5	0.28	○	○	33%
実施例12	8	0.5	4	218	+1	+4	+4	-3	0.20	○	◎	34%
実施例13	4	0.5	4	218	+1	+4	+4	-4	0.23	◎	◎	36%
実施例14	10	0.5	4	218	+1	+4	+4	-4	0.18	◎	◎	34%
比較例1	8	0.1	4	218	+1	+4	+4	-4	0.31	○	×	31%
比較例2	8	7.4	4	218	+1	+4	+4	-4	0.26	◎	△	52%
比較例3	20	0.5	4	218	+1	+4	+4	-4	0.25	△	△	32%
比較例4	1	0.5	4	218	+1	+4	+4	-4	0.32	×	×	31%

【0072】

【発明の効果】

表 1 に記載されているように、本発明の感熱記録体は 4 0 ℃、9 0 % R H の条件下に曝されても、おもて面と裏面とが密着して、おもて面がブロッキングすることのない効果を有するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 40℃、90%RHの条件下に曝されても、おもて面と裏面とが密着して、おもて面がブロッキングすることのない感熱記録体を提供することにある。

【解決手段】 透明フィルム的一方の面に、電子供与性化合物、電子受容性化合物および接着剤を含有する感熱記録層、並びに保護層を有し、他方の面に顔料および接着剤を含有する裏面層を有する感熱記録体において、上記の課題を解決するための一つ的手段として、平均厚さが0.5～10μm裏面層中に顔料として体積平均粒径2～15μmの球状樹脂粒子を裏面層に対して0.2～5.0質量%含有させ、かつ裏面層中の球状樹脂粒子の体積平均粒径より小さいものである。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-267593
受付番号	50201372147
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成14年 9月17日

<認定情報・付加情報>
【提出日】

平成14年 9月13日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 6 7 5 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 2 2 2 9 8]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 2 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区銀座 4 丁目 7 番 5 号

氏 名

王子製紙株式会社